

УДК 691.015.42

М.С.ЗОЛОТОВ, С.В.ВОЛЮВАЧ, кандидаты техн. наук, А.А.ШЕЛКОВИН  
*Харьковская национальная академия городского хозяйства*

## **ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЕНИЯ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ**

Рассматриваются коллоидно-химические особенности твердения жидкостекольных смесей. Проведен анализ жидкостекольных составов нового поколения, имеющих ряд положительных свойств: расширение, уплотнение, повышение коррозионной стойкости.

Розглядаються колоїдно-хімічні особливості твердіння рідкоскляних сумішей. Проведено аналіз рідкоскляних складів нового покоління, що мають ряд позитивних властивостей: розширення, ущільнення, підвищення корозійної стійкості.

The paper treats the colloid-chemical specific of liquidglass mixtures concretion. The carried out analysis of the new generation liquidglass compositions to have several positive properties: extension, compression, increased corrosion resistance.

*Ключевые слова:* жидкое стекло, гидравлические цементы, агрессивные воздействия, кислотостойкость.

Одной из актуальных проблем строительства и реконструкции зданий и сооружений разного назначения, в том числе коммунального хозяйства является повышение стойкости изделий и конструкций, эксплуатирующихся в агрессивных, преимущественно кислых средах. Поэтому необходимо улучшать качество применяемых изделий и обеспечить их новыми эффективными материалами. К этим задачам относится создание новых кислотостойких композиций на основе жидкого стекла, обладающих повышенной непроницаемостью и удовлетворяющих требованиям проведения работ как в условиях нового строительства, так и в условиях реконструкции зданий и сооружений.

Для создания таких композиций необходимо изучить коллоидно-химические особенности твердения жидкостекольных смесей.

При твердении жидкостекольных смесей происходят явления подобные явлениям при взаимодействии жидкого вяжущего и мелкодисперсного отвердителя, где оболочки возникают вокруг зерен наполнителя, отвердителя и отдельных коллоидных частиц жидкого стекла. При исследовании взаимодействия жидкого стекла и хлористого кальция было обнаружено появление пленки кремнекислоты, через которую диффундирует щелочь из силиката натрия с образованием гидроксида кальция и хлористого натрия в растворе хлорида кальция. В жидком стекле вблизи поверхности раздела возникает зонная структура. Первая, наиболее плотная зона, состоит из геля  $SiO_2$  и содержит адсорбированную окись кальция; вторая зона состоит из высоковязкого жидкого стекла; третья зона содержит жидкое стекло исходного со-

става.

Подобные явления наблюдаются и при взаимодействии жидкого стекла с кремнефтористым кальцием: сразу же возникает контактная зона, состоящая большей частью из кремнекислого геля. В результате реакции образуется фтористый водород, который связывается жидким стеклом в кремнефтористый натрий или фторид натрия.

Аналогично реагирует с жидким стеклом и кремнефтористый натрий, разница заключается лишь в том, что кремнефторид натрия менее растворим в воде, чем кремнефторид кальция, поэтому реакция протекает более медленно. Постепенно образуются гелеобразные оболочки, состоящие из мицелл и макромолекул кремниевых поликислот, локально полимеризующихся в зонах контакта силиката и отвердителя, снижающего pH среды в этих зонах, что способствует коагуляции.

Жидкостекольные смеси в момент затворения представляют собой совокупность коллоидной и микрогетерогенной систем, которые имеют много общего, в частности, свойства, определяющие степень агрегативной устойчивости. Устойчивость подобных систем является функцией множества факторов. К наиболее важным из них относятся дзета-потенциал ( $\zeta$ ) коллоидных и мелкодисперсных частиц, осмотическое давление и мембранное равновесие, а также pH раствора.

Ранее было отмечено, что мицеллы жидкостекольного золя имеют отрицательный заряд, так как их потенциалопределяющие ионы являются ионами силикатов. Этот заряд имеет также поверхность частиц некоторых наполнителей и добавок, содержащих большое количество соединений кремния. Дзета-потенциал характеризует величину дисперсного слоя противоионов, а также величину заряда мицеллы.

Таким образом, в системе сосуществуют мицеллы и мелкодисперсные частицы, обладающие зарядом, а также анионы полисиликатов и гидроксила, и катионы соответствующего щелочного металла.

Определяющие структуру частицы и мицеллы имеют одноименные, отрицательные, потенциалы, поэтому взаимодействие между ними приводит к возникновению расклинивающего давления, которое возрастает благодаря сольватации, достигая суммарной величины в десятки и сотни атмосфер, что вызывает деформации расширения.

Однако, кроме одноименных потенциалов частиц, при твердении наблюдается возникновение других потенциалов, обусловленное появляющимися при затворении градиентами давления, концентраций, других физико-химических и термодинамических факторов. Поэтому результирующий потенциал образующихся агрегатов вяжущего в значительной степени пропорционален величинам всех потенциалов, наблюдаемых в системе. Таковыми, в частности, являются потенциалы,

обусловленные осмотическими явлениями и эффектом Доннана [1], а также зарядами коллоидных частиц.

В рассмотренном выше случае предполагалось, что внешней жидкостью является чистый растворитель, в частности, вода.

Давление осмоса в этом случае является истинным осмотическим давлением и выражается формулой:

$$\pi = \pi_0 = RTc,$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $c$  – частичная концентрация коллоидного раствора.

Но в жидкостекольных смесях внешняя жидкость (вода) содержит также низкомолекулярный электролит, например,  $NaOH$ , образовавшийся в результате гидролиза полисиликатов. Здесь в наблюдаемую величину осмотического давления необходимо ввести поправку, учитывающую присутствие низкомолекулярного электролита, значение которой находится с помощью теории мембранного равновесия [1].

В состоянии мембранного равновесия произведения концентраций диализуемых ионов, находящихся по разные стороны мембраны, равны. Отсюда следует, что: концентрация низкомолекулярного электролита меньше там, где находятся недиализуемые (полимерные) ионы; общее число диализуемых ионов больше там, где находятся недиализуемые ионы.

В реальных, в том числе жидкостекольных, системах, наблюдаемое осмотическое давление  $\pi$  заключено в пределах  $2\pi > \pi > \pi_0$ .

Таким образом, существование мембранного равновесия всегда приводит к увеличению наблюдаемого давления по сравнению с давлением, которое вызывается одними полиионами. Это утверждается и в работах [2, 3], из которых следует, что доннановский мембранный потенциал коллоидных агрегатов вяжущего всегда имеет тот же знак, что и электрокинетический потенциал.

При рассмотрении подобных явлений в реальных вяжущих системах следует учитывать их неравновесный характер, поскольку процессы твердения никогда не проходят полностью, в то время как теория Доннана [1] применима лишь к равновесным состояниям. Однако в принципе процессы, происходящие при формировании гелевых оболочек вяжущего, аналогичны феноменам мембранного равновесия, и отличаются от них лишь количественно в силу общего термодинамического неравновесного состояния. Поэтому мембранные процессы и потенциалы при твердении вяжущих подчиняются рассмотренным выше закономерностям и носят название доннаноподобных. Далее, результирующий потенциал составных частей вяжущей системы не является аддитивным вследствие чрезвычайной сложности структуры

этой системы и её неравновесности. Однако несомненно, что благодаря доннаноподобным процессам абсолютная величина электрокинетического потенциала возрастает как в случае электроположительных, так и в случае электроотрицательных коллоидов.

При обеспечении связности и достаточного числа одноименно заряженных частиц утолщение диффузных слоев в результате синергизма осмотического и доннаноподобного эффектов может приводить к возникновению расклинивающего давления и положительных деформаций (расширению). Величина общего электроосмотического давления в диффузных оболочках была оценена В.И. Бабушкиным с сотрудниками, исходя из дебай-хюккелевского распределения ионов с учётом лишь электростатического взаимодействия, и составила величину порядка нескольких сотен атмосфер [2, 3].

Анализ составов расширяющихся гидравлических цементов позволяет утверждать, что явление расширения наблюдается при введении в цементы добавок трехсульфатной формы ГСА, двухводного гипса, гидроксидов кальция, магния, алюминия и железа. В работах [2, 3] указывается, что гидроалюминаты кальция, ГСАК трехсульфатной формы, гидроксид кальция и двухводный гипс имеют положительный электрокинетический потенциал (+10...20 мВ) [3, 4].

Экспериментальные данные подтверждают, что образование этих веществ в процессе твердения действительно приводит к расширению вяжущего при условии согласования времени их появления с началом структурообразования системы. В работе [2] установлено, что если наблюдаются указанные при схватывании вяжущего веществ (в этом случае коллоидные частицы также являются элементами структуры), то за счет перегруппировки элементов структуры ей придается целый ряд положительных свойств: расширение, уплотнение, повышение коррозионной стойкости.

При разработке жидкостекольных составов нового поколения нами были использованы теоретические предпосылки, сформулированные для гидравлических цементов, к жидкостекольному вяжущему, поскольку, несмотря на существенные отличия режимов и условий твердения, эти системы схожи по составу вяжущих (полисикаты), механизму синтеза прочности (поликонденсация), электрокинетическим свойствам (отрицательный заряд частиц вяжущего и активных добавок) и коллоидно-химическим особенностям твердения.

1.Галингер И.С., Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1972. – 303 с.

2.Мчедлов-Петросян О.П., Бабушкин В.И. Термодинамика и термохимия цемента // Шестой международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976.

– Т.П. – Кн. Д. – С.6-16.

3.Бабушкин В.И., Мокрицкая Л.П., Новикова С.П., Зинов В.Г. Исследование физико-химических процессов гидратации и твердения расширяющихся цементов // VI междунар. конгресс по химии цемента. Т.III. – М.: Стройиздат, 1976. – С.187-189.

4.Бабушкин В.И., Новикова С.П. О роли коллоидно-химических явлений в объемных изменениях цементного камня и бетона // Технология, структура и свойства гидротехнических бетонов для водохозяйственного строительства: Тр. ВНИИВодгео. – М., 1973. – С.133-144.

*Получено 21.04.2011*

УДК 624.012.35 : 624.072.221

Д.В.КОЧКАРЬОВ, В.І.БАБИЧ, кандидати техн. наук

*Національний університет водного господарства та природокористування, м.Рівне*

### **ДЕФОРМАЦІЇ ТА НАПРУГИ У БЕТОНІ БЕТОННИХ І ЗАЛІЗОБЕТОННИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА ОСЬОВОГО СТИСКУ**

Розглянуто визначення функцій напруг у бетоні бетонних і залізобетонних елементів за осьового стиску на основі гіпотези лінійності жорсткості перерізів відносно рівня напруг.

Рассмотрено определение функций напряжений в бетоне бетонных и железобетонных элементов при осевом сжатии, используя гипотезу линейности жесткости сечений относительно уровня нагрузки.

Determination of functions of tensions is considered in the concrete of reinforced-concrete elements at an axial compression, using the hypothesis of linearity of inflexibility in relation to the level of loading.

*Ключові слова:* жорсткість, функція напруг у бетоні залізобетонних елементів, осьовий стиск.

Для розрахунків залізобетонних конструкцій та елементів і їх перерізів на основі нелінійної деформаційної моделі у рівняннях рівноваги зусиль використовують деформаційні характеристики матеріалів, отримані з урахуванням висхідної та низхідної віток деформування бетону, функції напруг у бетоні залежно від деформацій та гіпотезу лінійності деформацій матеріалів по висоті перерізу елементів. Випробування стандартних зразків за діючим стандартом [1], у так званому «м'якому» режимі, не дає можливості отримати низхідну вітку деформування бетону, а отже і всі необхідні характеристики бетону. Тому використовують «жорсткий» режим випробування призм у спеціальних пресах, гідравлічних установках за методиками, розробленими кожним дослідником окремо. За відсутності єдиного нормативного документу результати таких випробувань, отримані для одного і того ж бетону різними дослідниками, часто відрізняються на 30-70%.

Для описання залежності  $\sigma_b = f(\varepsilon_b)$  запропоновано велику кількість функцій простих і складних, поліноміальних і гіперболічних,